



**This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.**

출 원 번 호 : 특허출원 2003년 제 0080415 호  
Application Number 10-2003-0080415

출 원 년 월 일 : 2003년 11월 14일  
Date of Application NOV 14, 2003

출 원 인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

2004 년 12 월 6 일

특 허 청  
COMMISSIONER



【서지사항】

저류명] 특허출원서  
 발리구분] 특허  
 수신처] 특허청장  
 제출일자] 2003.11.14  
 발명의 명칭] 내충격성이 우수한 열화비닐계 나노복합체 수지 조성물 및 그 제조방법  
 발명의 영문명칭] PVC-PCC Nanocomposites Resin Composition with Superior Impact Strengths and Method for Preparing the Same  
 출원인] 주식회사 엘지화학  
 [명칭] 1-2001-013456-3  
 [출원인 코드] 1-2001-013456-3  
 대리인] 조인재  
 [성명] 9-1999-000606-6  
 [대리인 코드] 2002-060700-2  
 [포괄위임등록번호] 2002-060700-2  
 발명자] 전희주  
 [성명의 국문표기] JEON, Hee Joo  
 [성명의 영문표기] 681010-2009613  
 [주민등록번호] 305-728  
 [우편번호] 대전광역시 유성구 천민동 세종아파트 105-1406  
 [주소] KR  
 [국적] KR  
 발명자] 박광민  
 [성명의 국문표기] PARK, Kwang Min  
 [성명의 영문표기] 740620-1017219  
 [주민등록번호] 702-280  
 [우편번호] 대구광역시 북구 구암동 그린빌4단지 412-1104  
 [주소] KR  
 [국적] KR  
 발명자] 신세현  
 [성명의 국문표기] SHIN, Se Hyun  
 [성명의 영문표기]

【주민등록번호】	760620-2453111
【우편번호】	314-822
【주소】	충청남도 공주시 정안면 광정리 129번지
【국적】	KR
【성명】	김성우
【성명의 영문표기】	KIM,Seong Woo
【주민등록번호】	760222-1953315
【우편번호】	429-450
【주소】	경기도 시흥시 정왕동 보성아파트 111-202
【국적】	KR
【신청구】	청구
【지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 조인재 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	18 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권 주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	10 항 429,000 원
【합계】	458,000 원
【부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

## 【요약서】

### 【약】

본 발명은 내충격성이 우수한 염화비닐계 (PVC) 나노 복합체 수지 조성물 및 그 조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 제조방법은 염화비닐 단량체 100 중량부에 노 탄산칼슘 1 내지 30 중량부, 친유성 분산제 0.01 내지 10 중량부를 첨가하여 분시키는 단계: 상기 혼합계를 염화비닐 단량체 100 중량부에 대하여 탈이온수 100 지 300 중량부와 현탁안정제 0.01 내지 5 중량부, 중합개시제 0.01 내지 5 중량부 포함하는 수용액계에 첨가하여 현탁계를 만들고, 승온 중합을 하여 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물을 제조하는 단계: 및 상기 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성 100 중량부에 대하여 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 (MBS) 공중합체, 아크 계 충격보강제 (AIM), 및 염소화 폴리에틸렌 (CPE) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 충격보강제 1 내지 10 중량부를 혼련하여 염화비닐계 나노 복합체 수지 조 물들 가공하는 단계를 포함하여 이루어지며, 본 발명에 따른 염화비닐계 나노 복합 수지 조성물은 염화비닐 입자 내부에 나노 탄산칼슘이 고루 분포하여 내충격성이 월하며, 수지 가공시 필요한 충격보강제의 양을 현저히 감소시켜 비용을 절감할 수 는 효과가 있다.

### 【인어】

화비닐, 나노 탄산칼슘 (PCC), 친유성 분산제, 현탁안정제, 내충격성, 나노 분산, 충 격강제

## 【명세서】

### 발명의 명칭】

내충격성이 우수한 염화비닐계 나노복합체 수지 조성물 및 그 제조방법 (PVC-PCCocomposites Resin Composition with Superior Impact Strengths and Method forparing the Same)

### 발명의 상세한 설명】

### 발명의 목적】

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 나노복합체 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세게는, 본 발명은 나노 탄산칼슘을 염화비닐 단량체에 고르게 분산시킨 후, 상기 혼합물을 수중에 분산하여 현탁계를 만들어 승온 중합하는 방법으로 제조된 내충격성이 우수한 염화비닐계 나노복합체 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 염화비닐 수지는 용도에 따라 연질과 경질제품으로 구분된다. 일반적으로 연질제품은 다량의 가소제를 사용하여 코팅, 씰딩 등의 가공공정을 통해서 벽, 바닥재, 인조피혁, 완구, 일회용 장갑 등의 최종제품의 원료로 쓰이며, 유화중합이나 MSP (Microsuspension Seeded Polymerization) 중합공정을 이용하여 제조된다. 경질 PVC 수지는 충격보강제, 열안정제, 가공조제, 안료 및 무기필러 등의 각종 첨가제를 혼합하여 압출, 카렌다, 사출 등의 성형가공법으로 거쳐 파이프, 창틀, 경질시 등의 제품원료로 사용된다. 경질 PVC는 현탁중합 공정 (Suspension Polymerization) 으로 생산되는데, 수지 자체의 내충격성이 약하여 성형품이 쉽게 파

되는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 별도로 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 (MBS) 공중합체, 아크릴계 충격보강제 (Acrylic Impact modifier) 또는 염소화 폴리에틸렌 (CPE) 등의 충격보강제를 6~10 중량부 첨가하여 용하고 있으나, 가격이 비싼 문제점이 있다.

그 밖의 충격보강제로서 입자크기가 0.07 마이크론 (70nm) 수준인 C(Precipitated Calcium Carbonate)의 충격보강효과가 보고되었다 (J.A.Radosta, "Low Temperature and Ambient Impact Modification of Polymers with Surface eated Calcium Carbonate" SPE ANTEC, New Orleans, May 7-10, 1979). 상기 문헌 따르면 PVC 수지 100 중량부에 대하여 PCC를 10 중량부 이상 첨가 혼련 후 용융혼, 을 밀 프레스 이후 분쇄하여 다시 압출하는 다단계 과정을 거친 압출시료가 우수 충격보강효과를 보이는 것으로 보고되었다. 고분자 매질 내 미세분산된 나노 PCC 충격보강효과는 나노 분체의 높은 비표면적은 고분자 매질 내부로 충격 에너지를 산시키는 작용을 하는 것으로 보고되고 있다. 나노 PCC가 충격보강효과를 보이기 해서는 첫째, PCC 일차 입자의 크기가 100nm 이하로 충분히 작아서 표면적이 극대 되어야 하고, 둘째, 고분자 매질 중에 나노입자가 최대한 일차 입자의 크기에 가 게 분산되어야 한다. 상기 문헌의 다단계 가공과정은, 매질 내 PCC의 미세분산을 해 적용된 외부 물리력이다. 그러나 일반적인 압출가공으로는 이러한 미세분산을 성하기 어렵다.

본 발명은 염화비닐 단량체에 PCC를 분산시킨 후 현탁중합하는 방법 및 그러한 법으로 제조된 복합체 조성물에 관한 것으로, 중합단계에서 나노 PCC를 도입하여 화비닐 내에 고르고 미세한 분산을 달성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명은 나노 탄산칼슘을 염화비닐 단량체에 고르게 분산시킨 후, 상기 혼합물을 수중에 분산하여 현탁계를 만들어 승온 중합하는 방법으로 제조된 내충격성이 우수한 염화비닐계 나노복합체 수지 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 성될 수 있다.

발명의 구성 및 작용】

본 발명은 나노 탄산칼슘을 함유하는 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물을 제공한다.

상기 나노 탄산칼슘의 표면은 유기 카르복실산의 금속염으로 개질한 것이다.

또한, 본 발명은 염화비닐 단량체 100 중량부에 나노 탄산칼슘 1 내지 30 중량부, 친유성 분산제 0.01 내지 10 중량부를 첨가하여 분산시키는 단계: 상기 혼합계를 염화비닐 단량체 100 중량부에 대하여 탈이온수 100 내지 300 중량부와 현탁안정제 0.01 내지 5 중량부, 중합개시제 0.01 내지 5 중량부를 포함하는 수용액계에 첨가하여 현탁계를 만들고, 승온 중합을 하여 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물을 제조하는 단계: 및 상기 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물 100 중량부에 대하여 메틸타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 공중합체, 아크릴계 충격보강제(AIM), 및 염소폴리에틸렌(CPE)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 충격보강제 1 내지 10

량부를 혼련하여 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물을 가공하는 단계를 포함하여 이루어지는 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

상기 나노 탄소칼슘의 입자는 500nm 이하일 수 있다.

상기 친유성 분산제는 인산기 또는 카르복실산 또는 그의 염을 포함하는 분자량 내지 100,000의 단량체형 또는 고분자형 화합물일 수 있다.

상기 친유성 분산제의 인산 또는 카르복실산의 염은 나트륨, 암모늄, 1,2,3,4차 킬 암모늄 염, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 탄화수소, 폴리올레핀계, 폴리에테르(polyether)계, 폴리메크릴레이트(polymethacrylate)계, 폴리아크릴레이트(polyacrylate)계, 폴리에스테르(polyester)계 및 폴리 우레탄(polyurethane)으로 이루어진 군으로부터 선택된 단 고분자 또는 공중합체를 포함하는 유기촉매로 구성될 수 있다.

상기 친유성 고분자형 분산제의 주쇄는, 폴리올레핀계, 폴리에테르(polyether), 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate)계, 폴리아크릴레이트(polyacrylate)계, 폴리에스테르(polyester)계 및 폴리 우레탄(Polyurethane)으로 이루어진 군으로부터 택된 단일 고분자 또는 공중합체일 수 있다.

상기 현탁안정제는 초산비닐, 셀룰로오스 및 젤라틴으로 이루어진 군으로부터 택될 수 있다.

상기 현탁안정제는 70 내지 98 mol%로 가수분해된 중합도가 500 내지 3000



폴리비닐아세테이트와 1.0 내지 3.0의 치환도 및 50 내지 2,000의 중합도를 갖는  
형 셀룰로오스를 단독사용 또는 병용한 1차 현탁안정제: 및 2차 현탁안정제로서 10  
지 60 몰%로 가수분해된 중합도가 500 내지 3000 인 폴리비닐아세테이트를 포함하  
이투어질 수 있다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 나노 탄산칼슘을 염화비닐 단량체에 분산하는 단계와, 상기 혼합계를  
중, 현탁안정제, 개시제와 혼합하여 현탁액을 만들고, 염화비닐 단량체의 승온 중합  
통해 PVC/나노탄산칼슘 복합체 수지를 제조하는 단계 및 제조된 복합체 수지에 충  
보강제를 첨가 혼련하여 염화비닐계 나노 복합체 가공물을 제조하는 단계를 포함하  
이투어진다.

#### 1. 나노 탄산칼슘 분산

염화비닐 단량체 중에 나노탄산칼슘 및 친유성 분산제를 첨가하여 분산하는 단  
계를 상세히 설명한다.

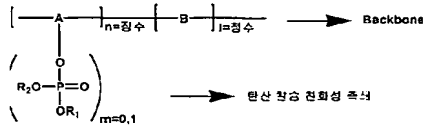
탄산칼슘은 시멘트 공업, 고무, 플라스틱, 도료, 제지 등 각 공업분야에 널리  
용되고 있다. 이 때 사용되는 탄산칼슘의 입자크기는 수 마이크로 미터 내지 수백  
이크로미터인데, 본 발명에서는 1 마이크로 미만, 특히 40 내지 70 나노미터 (nm) 로  
립화된 PCC (precipitated Calcium Carbonate)를 사용한다. 나노 탄산칼슘은 염화  
닐 단량체 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

나노 탄산칼슘 표면은 친수성이므로 염화비닐 단량체에 분산시키기 위해서는 지  
산, 수지산 등 유기 카르복실산의 금속염으로 나노 탄산칼슘의 표면을 개질해야 한

본 발명에서 사용되는 나노 탄산칼슘의 표면은 지방산으로 표면개질된 것을 사용하여 염화비닐 단량체에 습윤(wetting)되도록 하였다. 그러나 초미세 분산물(sub-micron size) 이르기 위해서는 추가적인 분산제가 요구된다.

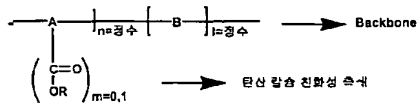
탄산칼슘 분산용 친유성 분산제는 유기상에 녹아야 하고, 나노 탄산칼슘의 표면 친화력을 가질 수 있도록 카복실산기 및 인산기 등의 산, 또는 그의 염을 갖는 단체 분산제 혹은 고분자 분산제로서, PVC 수지와 상용성이 있는 화학구조이면 더욱 알맞다. 대표적인 분산제의 구조를 하기 화학식 1 및 2에 나타내었다.

화학식 1]



상기 식에서 고분자 주쇄는 폴리에테르, 폴리올레핀, 폴리알킬레이트, 폴리아  
테이트, 폴리에스테르 및 폴리 우레탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일 또는  
중합체이며, 탄산칼슘 친화성 측쇄에서  $R_1$  및  $R_2$ 는 H,  $C_1-C_{30}$  탄화수소, 폴리에테르  
폴리알킬레이트, 폴리아세테이트, 폴리에스테르 및 폴리 우레탄으로 이루어진 군  
로부터 선택된 단일 또는 공중합체이며,  $n$  및  $l$ 은 정수이며,  $m$ 은 0 또는 1이다.

화학식 2]



상기 식에서 고분자 주쇄는 폴리에테르, 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리아테이트, 및 폴리에스테르 및 폴리 우레탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일 또는 공중합체이며, 탄산칼슘 친화성 측쇄에서 R은 H, Na, NH<sub>4</sub>, 1,2,3,4차 알킬모늄, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 탄화수소, 폴리에테르, 폴리아크릴레이트, 폴리아세테이트, 및 폴리스테르 및 폴리 우레탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일 또는 공중합체이며, 및 l은 정수이며, m은 0 또는 1이다.

상기 친유성 분산제의 인산 또는 카르복실산의 염은, 나트륨, 암모늄, 1,2,3,4 알킬 암모늄 염, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 탄화수소, 폴리올레핀계, 폴리에테르 (polyether) 계, 폴리타크릴레이트 (polymethacrylate) 계, 폴리아크릴레이트 (polyacrylate) 계, 폴리에스테르 (polyester) 계 및 폴리 우레탄 (Polyurethane) 으로 이루어진 군으로부터 선택된 일 고분자 또는 공중합체를 포함하는 유기측쇄로 구성된다.

상기 친유성 분산제의 주쇄는 폴리 (에틸렌 옥사이드) (poly(ethylene oxide)) 및 리 (프로필렌 옥사이드) (poly(propylene oxide)) 와 같은 폴리에테르 (polyether) 계열 폴리 (메틸 메타크릴레이트) (poly(methyl methacrylate)) 또는 폴리 (n-헥실 메타크릴레이트) (poly(n-hexyl methacrylate)), 폴리 (n-프로필

크릴레이트) (poly(n-propyl acrylate))와 폴리(n-부틸 아크릴레이트) (poly(n-butyl acrylate))를 포함하는 폴리아크릴레이트(polyacrylate)계열:

리( $\epsilon$ -카프로락톤) (poly( $\epsilon$ -caprolactone)), 폴리( $\beta$ -프로피오락톤) (poly( $\beta$ -propiolactone)), 폴리(바렐로락톤) (poly(valerolactone)) 등의 폴리락톤(lactone) 포함하는 폴리에스테르(polyester)계열 등이 대표적이다. 또한 폴리우레탄 polyurethane)계열 및 폴리(비닐 아세테이트) (poly(vinyl acetate)) 등 극성이 강하 폴리비닐수지와 상용성이 있는 고분자이거나 그 밖에 PVC 친화성기를 삽입할 수 있는 고분자이면 친유성 분산제로 사용할 수 있다. 상기 친유성 분산제의 구조는 호 폴리머(homopolymer)일 수도 있고, 필요에 따라 상위에 표기한 고분자 성분간의 중합체, 또는 상기 표기한 고분자 성분을 포함하는 다른 성분과의 공중합체 일 수 다.

상기 분산제의 분자량은 200~100,000이며, l과 n은 1 이상의 정수이다. 예를 어, A가 분자량 300인 폴리에틸렌옥사이드 단일 중합물이고 인산(phosphoric acid) 위가 분자말단에 존재한다면, m과 n은 1이 된다. 그리고 산(acid) 단위가 고분자 슬의 측쇄에 존재할 시, 각 공중합물 단위의 비율은 m과 n으로 표현될 수 있고, 이 m은 상기 화학식에서와 같이 인산(phosphoric acid) 또는 카르복시산(carboxylic id)의 존재 비율을 나타내고, n은 저분자 또는 고분자 단위의 존재 비율을 나타낸

나노 탄산칼슘 표면과 전기적 및 입체적으로 작용하여 유기상 내에서 효과적인 산을 이룰 수 있는 흡착기의 예로는 카르복시산(carboxylic acid)과 인산 hosphoric acid)이 대표적이고, 이들 산의 유기 염도 활용될 수 있다. 이외에도

이온성으로 배워된 나노 탄산칼슘 표면에 친화력이 있는 산의 종류이면 친유성 분체의 흡착기로 작용할 수 있다.

친유성 분산제 사용량의 범위는 나노 탄산칼슘 100 중량부에 대하여 1 내지 10량부가 바람직하다. 사용량이 1 중량부 미만이면 탄산칼슘이 염화비닐 단량체 상서 침전되며, 10 중량부를 초과하면 분산제가 최종 염화비닐 수지의 내부에서 기포 발생하기도 하고, 최종 입자표면에 잔류하여 열안정성 감소, 변색 등 품질을 저하키는 요인이 되기도 한다.

## 2. 나노 탄산칼슘/염화비닐 복합체 수지 중합

나노 탄산칼슘이 분산된 염화비닐 단량체 혼합계를 수중에서 분산시켜 현탁액을 만들고, 중합하여 PVC/나노 탄산칼슘 복합체를 제조하는 단계에 대하여 상세히 설명다.

현탁 안정제를 포함하는 탈이온수에 나노 탄산칼슘/염화비닐 단량체 분산계를 합하여 교반하면, 현탁안정제에 의해 10 내지 50 마이크로미터 ( $\mu\text{m}$ ) 크기의 염화비액적이 수중에서 형성된다. 탈이온수는 염화비닐 단량체 100 중량부에 대하여 0 내지 300 중량부 사용되는데, 150 중량부 정도가 바람직하다. 현탁안정제로는 산비닐, 셀룰로오스, 젤라틴 등이 사용될 수 있다. 70 내지 98 mol%로 가수분해 중합도가 500 내지 3000 인 폴리 비닐 아세테이트와 약 1.0 내지 3.0의 치환도 및 50 내지 약 2,000의 중합도를 갖는 변형 셀룰로오스가 일차 현탁안정제로 사용된다. 이차 현탁안정제로는 10 내지 60 몰%로 가수분해된 폴리 비닐 아세테이트가 사용될 수 있다. 이밖에 수지의 백색도, 내후성 등을 위해 pH 조절제, 산화방지제, 스일 방지제 등이 중합단계에서 첨가될 수 있다.

### 3. 염화비닐계 나노 복합체 수지 가공용 제조

상기 나노 탄산칼슘/염화비닐 복합체 수지 조성물 100 중량부에 대하여 열안정제와 활제를 포함하는 복합안정제 4 내지 6 중량부, 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-티렌 (MBS) 공중합체 또는 염화 폴리에틸렌 (CPE)을 1 내지 10 중량부를 첨가하고 배기틀 이용하여 105℃에서 20분간 혼련한 후, HAAKE 압출기를 사용하여 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물을 제조하며, 이를 이용하여 두께 3mm의 판상시편을 제조한

본 발명에 의해서 제조된 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물은 필요에 따라 안정제, 활제, 가공조제, 산화방지제 등을 더 첨가하여 성형 가공할 수 있다.

이하 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

본 발명에 의한 PVC/나노탄산칼슘 복합체를 하기와 같이 중합하였다.

#### (1) 염화비닐 단량체 내 나노 탄산칼슘의 분산

1000ℓ 용량의 고압 전교반 탱크에 나노 탄산칼슘 9 중량부와 친유성 분산제 YK102®, BYK Chemie사) 0.45 중량부를 첨가한 후, 진공상태로 전환시켰다. 그리고 화비닐 단량체 100 중량부를 첨가한 후, 80분간 교반하여 안정한 분산을 이루었다

#### (2) PVC/나노 탄산칼슘 복합체 중합

본 반응기에 탈이온수 150 중량부, PVC와 셀룰로오스로 구성된 1,2차 현탁안  
체 0.055 중량부, 및 개시제 0.03 중량부를 투입한 후, (1)의 혼합계를 이송하여  
분간 교반 한 후 58℃로 승온하여 중합하였다. 반응기의 압력변화가 1 kgf/cm<sup>2</sup> 발생  
면 반응기를 냉각시키면서 잔류 열화비닐 단량체를 제거한 후, 건조하여 PVC/나노  
산칼슘 복합체 수지를 얻었다.

### (3) 열화비닐/나노 탄산칼슘 복합체 가공물

상기 방법으로 얻어진 복합체 수지 100 중량부에 열안정제와 활제를 포함하는  
합안정제 6 중량부, 충격보강제로서 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 3  
량부를 첨가하여 105℃에서 20분간 배합기를 이용하여 혼련한 후, HAAKE 이축  
win) 압출기를 이용하여 두께 3mm의 판상 압출시편을 제조하였다. 가공온도는 호퍼  
opper)에서 다이(die) 방향으로 약 160~200℃ 범위에서 증가시키고 스크류 회전속  
는 20~30rpm으로 가공하여 3분 내에 토출된 압출물을 자연냉각 시켰다. 얻어진 압  
출시편은 ASTM D256, KS B 5522, KS M 3055에 의거하여 충격강도 측정용 시편을 제작  
고 규정된 시험방법에 의해 충격강도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

#### [실시예 2]

실시에 1과 동일한 방법으로 제조한 PVC/나노 탄산칼슘 복합체 수지에, 충격보  
제로서 염소화 폴리에틸렌(CPE) 4 중량부를 첨가한 것을 제외하고는 실시에 1과 동  
한 방법으로 제조한 압출시편의 충격강도를 표 1에 나타내었다.

#### [비교예 1]

LG화학 PVC제품 (LS1008) 100 중량부에 MBS 충격보강제 6.5 중량부를 첨가하여  
 현한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였으며, 실시예 1의 (3)과 동일  
 방법으로 제조한 압출시편의 충격강도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[비교예 2]

LG화학 PVC 제품 (LS1008) 100 중량부에 CPE 충격 보강제 9 중량부를 첨가하여  
 현한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였으며, 실시예 1의 (3)과 동일  
 방법으로 제조한 압출시편의 충격강도를 측정하여 표 1에 나타내었다.

표 1]

구 분	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
arpv 충격강도 (kgCa/Ca)	88	48	30	28
zod 충격강도 (kgCa/Ca)	114	106	15	14

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 나노 탄산칼슘을 중합 중에 첨가하여 제조된 나  
 탄산칼슘/염화비닐 복합체는 일반적인 염화비닐 수지 가공 처방 대비 충격보강제  
 을 반 이상 감량하여도 탁월한 충격강도를 보인다. MBS의 경우 6.5 중량부 (비교예  
 에서 3 중량부 (실시예 1)로 감량하여도 사르피 충격강도는 약 3배 가까이  
 상되며, CPE의 경우 9 중량부 (비교예 2)에서 4 중량부 (실시예 2)로 감량 처방하여  
 충격강도는 170% 향상한다. 그리고 아이조드 충격강도의 경우에는 충격보강제 량  
 1/2로 감량하여도 7배 이상의 탁월한 충격강도 향상을 보인다. 상기 예에서 보이  
 바와 같이따라서, PVC/나노 탄산칼슘 복합체는 일반적인 염화비닐 수지에 비해 충  
 보강제의 첨가량을 크게 감소시켜도 월등한 충격보강 효과를 보였다.



【발명의 효과】

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성 및 그 제조방법은 염화비닐 수지 입자의 내부에 나노 탄산칼슘을 고르게 분산되도록 하여 수지의 충격강도를 획기적으로 향상시킨 것으로서, 본 발명은 고가의 충격보제를 현재 사용량의 최대 1/5 수준까지 감량할 수 있으며, 충격강도가 요구되는 C 수지의 최종제품의 원가절감에 탁월한 효과가 있다. 이는 나노 탄산칼슘과 염화비닐의 혼련(compounding) 과정으로는 이룰 수 없는 미세분산을 이루어 가능한 것으로, 고가의 고분자형 충격보강제를 감량 사용함에도 불구하고 내충격성이 우수한 효과가 있는 유용한 발명이다.

상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 청구 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 이다.

특허청구범위]

요구항 1]

나노 탄산칼슘을 함유하는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물.

요구항 2]

제 1 항에 있어서,

상기 나노 탄산칼슘의 입자크기는 500nm 이하인 것을 특징으로 하는 염화비닐 나노 복합체 수지 조성물.

요구항 3]

제 1 항에 있어서,

상기 나노 탄산칼슘의 표면은 유기 카르복실산의 금속염으로 개질한 것을 특징으로 하는 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물.

요구항 4]

염화비닐 단량체 100 중량부에 나노 탄산칼슘 1 내지 30 중량부, 친유성 분산제 0.01 내지 10 중량부 를 첨가하여 분산시키는 단계;

상기 혼합계를 염화비닐 단량체 100 중량부에 대하여 탈이온수 100 내지 300 량부와 현탁안정제 0.01 내지 5 중량부, 중합개시제 0.01 내지 5 중량부를 포함하 수용액계에 첨가하여 현탁계를 만들고, 승온 중합을 하여 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물을 제조하는 단계; 및

상기 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물 100 중량부에 대하여 메틸 메타크릴  
아이트-부타디엔-스티렌 (MBS) 공중합체, 아크릴계 충격보강제 (AIM), 및 염소화 폴리  
틸렌 (CPE)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 충격보강제 1 내지 10 중량부  
혼련하여 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물을 가공하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성  
의 제조방법.

궤구항 5]

제 4 항에 있어서,

상기 나노 탄소칼슘의 입자는 500nm 이하인 것을 특징으로 하는 염화비닐계 나  
노 복합체 수지 조성물의 제조방법.

궤구항 6]

제 4 항에 있어서,

상기 친유성 분산제는 인산기 또는 카르복실산 또는 그의 염을 포함하는 분자량  
0 내지 100,000의 단량체형 또는 고분자형 화합물임을 특징으로 하는 염화비닐계  
노 복합체 수지 조성물의 제조방법.

궤구항 7]

제 6 항에 있어서,

상기 친유성 분산제의 인산 또는 카르복실산의 염은, 나트륨, 암모늄, 1,2,3,4  
알킬 암모늄 염, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 탄화수소, 폴리올레핀계, 폴리에테르(polyether)계,  
리메타크릴레이트(polymethacrylate)계, 폴리아크릴레

트 (polyacrylate)계, 폴리에스테르 (polyester)계 및 폴리 우레탄 (Polyurethane)에 이루어진 군으로부터 선택된 단일 고분자 또는 공중합체를 포함하는 유기 측쇄로 성됨을 특징으로 하는 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물의 제조방법.

궂구항 8]

제 6 항에 있어서,

상기 친유성 고분자형 분산제의 주쇄는 폴리오레핀계, 폴리에테르 (polyether)계, 폴리메타크릴레이트 (polymethacrylate)계, 폴리아크릴레이트 (polyacrylate)계, 폴리에스테르 (polyester)계 및 폴리 우레탄 (Polyurethane)으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일 고분자 또는 공중합체임을 특징으로 하는 염화비닐계 나노 복합체 수지 조성물의 제조방법.

궂구항 9]

제 4 항에 있어서,

상기 현탁안정제는 초산비닐, 셀룰로오스 및 젤라틴으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 나노 복합체 수지의 제조방법.

궂구항 10]

제 4 항에 있어서,

상기 현탁안정제는 70 내지 98 mol%로 가수분해된 중합도가 500 내지 3000 인 리비닐아세테이트와 1.0 내지 3.0의 치환도 및 50 내지 2,000의 중합도를 갖는 변 셀룰로오스를 단독사용 또는 병용하여 사용되는 1차 현탁안정제; 및 2차 현탁안정제로서 10 내지 60 몰%로 가수분해된 중합도가 500 내지 3000 인 폴리비닐

세테이트를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 염화비닐계 나노 복합제 수지  
제조방법.

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002952

International filing date: 15 November 2004 (15.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR  
Number: 10-2003-0080415  
Filing date: 14 November 2003 (14.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 02 December 2004 (02.12.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse